

Accession Nbr :

1996-140981 [15]

Sec. Acc. CPI :

C1996-044396

Title :

Supported metallocene catalysts, used for polyolefin prodn. - by depositing a metallocene complex and an organo:metallic cpd. on a solid support and activating with a metallocene ion-forming cpd.

Derwent Classes :

A17 E12

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

Inventor(s) :

FISCHER D; GOERTZ H; KERTH J; LANGHAUSER F; LYNCH J;
SCHWEIER G

Nbr of Patents :

6

Nbr of Countries :

8

Patent Number :

EP-700935 A1 19960313 DW1996-15 C08F-010/00 Ger 17p *
AP: 1995EP-0113437 19950826
DSR: BE DE ES FR GB IT NL

DE4431837 A1 19960314 DW1996-16 C08F-004/64 13p
AP: 1994DE-4431837 19940907

EP-700935 B1 19990616 DW1999-28 C08F-010/00 Ger
AP: 1995EP-0113437 19950826
DSR: BE DE ES FR GB IT NL

JP08176219 A 19960709 DW1996-37 C08F-004/642 10p
AP: 1995JP-0216877 19950825

DE59506210 G 19990722 DW1999-35 C08F-010/00
FD: Based on EP-700935
AP: 1995DE-5006210 19950826; 1995EP-0113437 19950826

ES2133634 T3 19990916 DW1999-46 C08F-010/00
FD: Based on EP-700935

AP: 1995EP-0113437 19950826

Priority Details :

1994DE-4431837 19940907

Citations :

EP-500944; EP-573120
01Jnl.Ref

IPC s :

C08F-004/64 C08F-004/642 C08F-010/00 C07F-017/00 C08F-004/68

Abstract :

EP-700935 A

Supported metallocene catalysts are obtd. by (a) depositing a mixt. of (A) metallocene complex(es) of formula (I), M = Ti, Zr, Hf, V, Nb or Ta, X = F, Cl, Br, I, H, 1-10C alkyl, 6-15C aryl or OR₆ (with R₆ = 1-10C alkyl, 6-15C aryl or alkaryl, aralkyl, fluoroalkyl or fluoroaryl with 1-10C alkyl and 6-20C aryl gps.), R₁-R₅ = H, 1-10C alkyl, 5-7C cycloalkyl (opt. substd. with 1-10C alkyl), or 6-15C aryl or aralkyl, opt. with 2 adjacent gps. forming a 4-15C ring or Si(R₇)₃ (with R₇ = 1-10C alkyl, 6-15C aryl or 3-10C cycloalkyl), Z = X or a gp. of formula (i) (with R₈-R₁₂ = as for R₁=R₅) or R₄ + Z = a gp. of formula -[Y(R₁₄)₂]n-E-, Y = Si, Ge, Sn or C, R₁₄ = H, 1-10C alkyl, 3-10C cycloalkyl or 6-15C aryl, n = 1, 2, 3 or 4, E = a gp. of formula (ii) and (B) metal cpd(s). of formula M₁(R₁₅)_m(X₁)_o (II), M₁ = alkali, alkaline earth or Main Gp.III metal, R₁₅ = H, 1-10C alkyl, 6-15C aryl or alkaryl or aralkyl with 1-10C alkyl gps. and 6-20C aryl gps., X₁ = F, Cl, Br or I, m = 1-3, o = 0-2, m+o = valency of M₁, on a support which is opt. pretreated with metal cpd(s). of formula M₂(R₁₆)_p(X₂)_q (III), M₂ = as for M₁, R₁₆ = as for R₁₅, X₂ = F, Cl, Br or I, p = 1-3, q = 0-2, p+q = valency of M₂, and then (b) activating the system by reacting with a soln. or suspension of a cpd. which forms metallocene ions. Also claimed are (i) the process as described above, and (ii) a process for the prodn. of polyolefins at -60 to +200 deg. C and 0.5-3500 bar in the presence of this catalyst system, which is activated before, during or after its addn. to the reactor.

USE - Used for the prodn. of polyolefins (claimed).

ADVANTAGE - Provides a metallocene catalyst system with the metallocene largely fixed on a support, which is not restricted to metallocenes with good solubility and which can be activated at any time. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A02-A06E1 A02-A06E2 A02-A07A A02-D A04-G01A E05-A E05-B E05-D E05-E01 E05-E02A E05-F01 E05-F02 E05-L01 E05-L03A E05-M E05-N E33 E34 E35-F

Update Basic :

1996-15

Update Equivalents :

1996-16; 1996-37; 1999-28; 1999-35; 1999-46

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

EP 0 700 935 A1



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.03.1996 Patentblatt 1996/11

(51) Int. Cl.⁶: C08F 10/00

(21) Anmeldenummer: 95113437.8

(22) Anmelddatum: 26.08.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

- Langhauser, Franz, Dr.
D-67098 Bad Dürkheim (DE)
- Kerth, Jürgen, Dr.
D-67316 Carlsberg (DE)
- Schweier, Günther, Dr.
D-67159 Friedelsheim (DE)
- Lynch, John, Dr.
D-67590 Monsheim (DE)
- Görtz, Hans-Helmut, Dr.
D-67251 Freinsheim (DE)

(30) Priorität: 07.09.1994 DE 4431837

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Fischer, David, Dr.
D-67161 Gönnheim (DE)

(54) Geträgerete Metallocen-Katalysatorsysteme

(57) Geträgerete Katalysatorsysteme, erhältlich
durch

a) Aufbringen einer Mischung aus

A) mindestens einem Metallocenkomplex und

B) mindestens einer Metallverbindung

auf einen Träger, der ggf. vorbehandelt sein kann
und

b) anschließender Aktivierung durch Umsetzung mit
einer Lösung oder Suspension einer metalloceni-
umionenbildenden Verbindung.

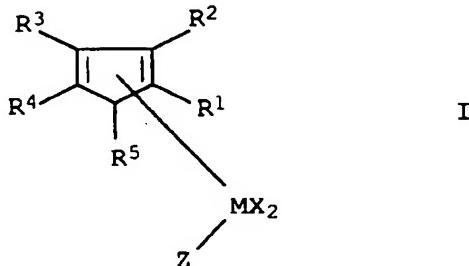
EP 0 700 935 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft geträgte Katalysatorsysteme, erhältlich durch

- 5 a) Aufbringen einer Mischung aus

A) mindestens einem Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

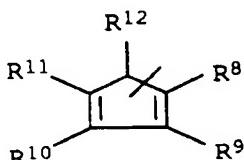
25 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder -OR⁶,

wobei R⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

30 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁷)₃ mit

35 R⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

40 Z für X oder



steht,

wobei die Reste R⁸ bis R¹²

50 Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹³)₃ mit

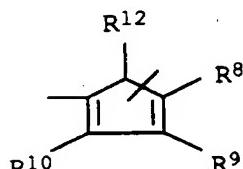
55 R¹³ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,
oder wobei die Reste R⁴ und Z gemeinsam eine Gruppierung -[Y(R¹⁴)₂]_n-E- bilden, in der

Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

5 R¹⁴ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₅-Aryl,

n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4
und

E für



steht

20 und

B) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II

25 M¹(R¹⁵)_m(X¹)_o (II)

in der

30 M¹ ein Alkali-, Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

R¹⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

35 X¹ Fluor, Chlor, Brom oder Jod,

m eine ganze Zahl von 1 bis 3,
und

o eine ganze Zahl von 0 bis 2, wobei die Summe m+o der Wertigkeit von M¹ entspricht

40 auf einen Träger, der gegebenenfalls mit mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III

M²(R¹⁶)_p(X²)_q (III)

45 in der

M² ein Alkali-, Erdalkalimetall, ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems oder Silicium bedeutet,

R¹⁶ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

X² Fluor, Chlor, Brom oder Jod,

55 p eine ganze Zahl von 1 bis 3,
und

q eine ganze Zahl von 0 bis 2, wobei die Summe p+q der Wertigkeit von M² entspricht

vorbehandelt sein kann

und

- 5 b) anschließender Aktivierung durch Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension einer metalloceniumionenbildenden Verbindung.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung derartiger geträgerter Katalysatorsysteme, deren Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen sowie Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe dieser geträgerten
10 Katalysatorsysteme.

Homogene Metallocen-Katalysatoren haben in den letzten Jahren wohldefinierte Poly-1-olefine mit enger Molekulargewichtsverteilung und hoher chemischer Einheitlichkeit zugänglich gemacht. Eine industrielle Nutzung erfordert jedoch eine Heterogenisierung dieser Katalysatoren, so daß eine einfache Handhabbarkeit des Katalysators und eine effektive Morphologiekontrolle des Produktes gewährleistet sind. Geträgerete Metallocen-Katalysatoren sind an sich
15 bekannt. So beschreibt die EP-A 323 716 solche Systeme, bei denen feuchtes SiO_2 mit einem Aluminiumtrialkyl umgesetzt wird, so daß ein aluminoxanbeladener Träger entsteht. Auf diesen Träger wird das Metallocen aufgebracht, wobei ein aktiver Katalysator entsteht.

Aus der WO 91/09882 ist die Herstellung eines geträgerten, kationischen Metallocen-Katalysators durch Aufbringen der Reaktionsmischung eines Dialkylmetallocens mit einer ionischen Verbindung, die als Kation eine Brönsted-Säure
20 und als Anion ein nichtkoordinierendes Gegenion wie Tetrakis(pentafluorphenyl)borat besitzt, auf einen anorganischen Träger bekannt. Auch hierbei wird ein aktiver Katalysator erhalten.

Solche schon aktive Katalysatoren führen leicht zu Problemen bei der Dosierung des Katalysators in den Reaktor.
Vorteilhaft ist daher ein noch inaktiver Katalysator, der erst zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der
25 Dosierung oder auch erst im Reaktor, aktiviert werden kann. Die EP-A 573 120 beschreibt ein Verfahren, wonach die Lösung oder Suspension eines neutralen halogenierten Metallocens, in Abwesenheit von freiem Aluminiumalkyl, mit einem vorbehandelten Träger längere Zeit gerührt wird. Hierbei wird ein geringer Teil des Metallocens am Träger fixiert und kann später durch Umsetzung mit einer Lösung eines ionisierenden Reagens, wie Triphenylmethyltetraakis(pentafluorphenyl)borat, aktiviert werden. Nachteilig bei dem beschriebenen Verfahren ist, daß das eingesetzte Metallocen
30 nur zu einem geringen Teil auf dem Träger fixiert wird. Darüber hinaus ist gerade bei technisch relevanten Metallocenen, wie rac.-Dimethylsilyl bis(2-methylbenzindienyl)zirkondichlorid, die Löslichkeit der Dichloride sehr gering, wodurch das Verfahren weiter erschwert wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, geträgerete Katalysatorsysteme zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen, die insbesondere zu einem beliebigen Zeitpunkt aktivierbar sind und wobei das angewandte Verfahren nicht auf gut lösliche Metallocene beschränkt ist. Weiterhin soll das eingesetzte Metallocen zu
35 einem großen Teil auf dem Träger fixiert werden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten geträgerten Katalysatorsysteme gefunden.
Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung derartiger geträgerter Katalysatorsysteme, deren Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen sowie Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe dieser geträgerten Katalysatorsysteme gefunden.

40 Die erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme sind dadurch erhältlich, daß in einer ersten Stufe a) eine Mischung aus einem Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I und einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II auf einen Träger aufgebracht werden.

Als Träger werden vorzugsweise feinteilige Feststoffe eingesetzt, deren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200 μm liegen, insbesondere 30 bis 70 μm . Es können sowohl anorganische als auch organische Trägermaterialien
45 eingesetzt werden, wobei die anorganischen bevorzugt sind.

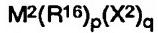
Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind also Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace.

Andere anorganische Verbindungen wie Al_2O_3 oder MgCl_2 oder diese Verbindungen enthaltende Mischungen können ebenfalls als Trägermaterialien eingesetzt werden.

Von den organischen Trägermaterialien sind insbesondere feinteilige Polyolefine wie Polypropylen zu nennen.
Die Trägermaterialien können direkt eingesetzt werden oder sie können mit mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III vorbehandelt sein.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel III

55



(III)

sind diejenigen bevorzugt, in denen

M² Li, Na, K, Mg oder Al bedeutet,

R¹⁶ C₁- bis C₆-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₄-Alkyl
und

5 X² Chlor.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Metallverbindungen III, bei denen q Null ist, insbesondere Magnesiumalkyle und Aluminiumalkyle wie Mg(n-Butyl)₂ und Al(i-Butyl)₃. Sind in einer Verbindung mehrere Reste R¹⁶ bzw. X² vorhanden,
10 so können diese auch jeweils verschieden sein.

Vorzugsweise wird die Metallverbindung der allgemeinen Formel III als Lösung zu einer Suspension des Trägers gegeben. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel sind insbesondere Kohlenwasserstoffe wie Heptan geeignet. Die Menge an Metallverbindung III kann in weiten Grenzen variieren, besonders geeignet sind 0 bis 75 Gew.-% pro g Träger. Die Temperaturen, Reaktionszeiten und Drücke sind an sich unkritisch, bevorzugt sind Temperaturen von 0 bis 80°C, Reaktionszeiten von 0,1 bis 48 Stunden und Drücke von 0,5 bis 2,0 bar.

Es hat sich als geeignet erwiesen, nach der Trägervorbehandlung die überschüssige Metallverbindung III durch Auswaschen, beispielsweise mit Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan, zu entfernen und den Träger zu trocknen.

Auf den Träger - vorbehandelt oder nicht - wird nun die Mischung aus Metallocenkomplex I und Metallverbindung II aufgebracht.

20

25

30

35

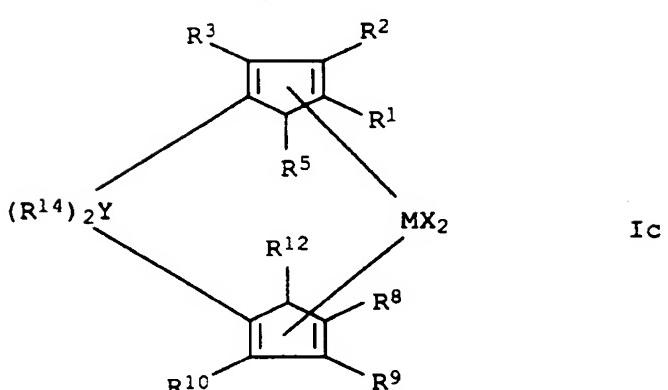
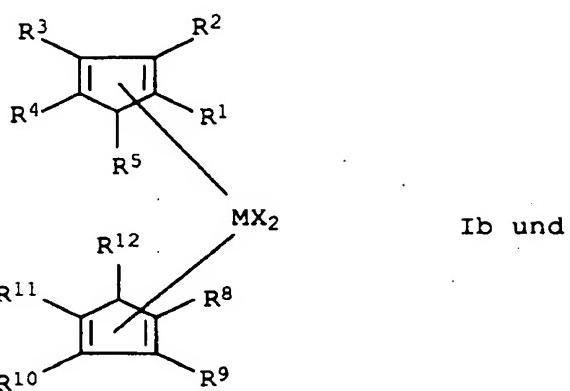
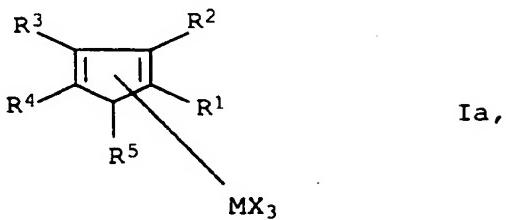
40

45

50

55

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind



bevorzugt.

50 Unter der Bezeichnung Metallocene werden also nicht nur die Bis(η -cyclopentadienyl)-Metall-Komplexe verstanden.
Von den Verbindungen der Formel Ia sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

55 X Chlor und

R¹ bis R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

- M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,
- X für Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl,
- 5 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R⁷)₃,
- R⁸ bis R¹² Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R¹³)₃ bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

10 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(cyclopentadienyl)-diphenylzirkonium,
 Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 15 Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und
 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders geeignet, in denen

- 20 R¹ und R⁸ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen stehen,
- R⁵ und R¹² gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen
- 25 R², R³, R⁹ und R¹⁰ die Bedeutung R³ und R¹⁰ C₁- bis C₄-Alkyl
 R² und R⁹ Wasserstoff
 haben oder zwei benachbarte Reste R² und R³ sowie R⁹
 und R¹⁰ gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,
- 30 R¹⁴ für C₁- bis C₈-Alkyl,
- M für Titan, Zirkonium oder Hafnium,
- Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff und
- 35 X für Chlor oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 40 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid, Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-45 methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium, Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid, Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdimethyl, Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdimethyl und Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

Die Reste X können in einem Metallocenkomplex auch verschieden sein, vorzugsweise sind sie jedoch gleich.

Besonders bevorzugt sind Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I, bei denen mindestens einer der Reste R¹ bis R⁵ von Wasserstoff verschieden ist und insbesondere zwei benachbarte Reste gemeinsam für 8 bis 12 C-Atome 55 aufweisende cyclische Gruppen stehen, vorzugsweise werden Verbindungen des Zirkoniums eingesetzt, insbesondere der Formel Ic, besonders bevorzugt Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Von den Metallverbindungen II



sind diejenigen bevorzugt, in denen

10 M₁ Li, Mg oder Al bedeutet,

R¹⁵ C₁- bis C₆-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₄-Alkyl
und

X₁ Chlor.

15 Besonders bevorzugt sind Metallverbindungen II, bei denen o Null ist, insbesondere Magnesiumalkyle und Aluminiumalkyle wie Mg(n-Butyl)₂ und Al(i-Butyl)₃. Sind in einer Verbindung mehrere Reste R¹⁵ und X₁ vorhanden, so können diese auch jeweils verschieden sein.

Sind die Trägermaterialien vorbehandelt worden, so können die Metallverbindungen II von den Metallverbindungen

20 III verschieden sein, bevorzugt sind sie jedoch gleich.

Das Aufbringen der Mischung aus Metallocenkomplex I und Metallverbindung II auf den Träger geht vorzugsweise so vonstatten, daß der Metallocenkomplex I in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol, gelöst oder suspendiert wird, mit der Metallverbindung II, die vorzugsweise ebenfalls gelöst ist, beispielsweise in Heptan, umgesetzt wird und dann der Träger zugegeben wird.

25 Das molare Verhältnis an Metallocenkomplex I zu Metallverbindung II beträgt 100:1 bis 10⁻⁴:1, vorzugsweise 1:1 bis 10⁻²:1. Die Menge an Träger zu Metallocenkomplex I beträgt vorzugsweise 10 g:1 µmol bis 10⁻² g:1 µmol.

Sowohl das Versetzen des Metallocenkomplexes I mit der Metallverbindung II als auch die Zugabe des Trägers ist an sich unkritisch, bevorzugt arbeitet man bei Temperaturen von 0 bis 60°C über einen Zeitraum von 0,1 bis 6 Stunden bei Drücken von 0,5 bis 2,0 bar.

30 Nach dem Aufbringen der Mischung aus Metallocenkomplex I und Metallverbindung II auf den Träger wird i.a. das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff getrocknet, der für sich keine nennenswerte Polymerisationsaktivität zeigt. Dieser Feststoff kann nun in einer weiteren Stufe b) zu einem beliebigen Zeitpunkt durch Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension einer metalloceniumionenbildenden Verbindung aktiviert werden.

35 Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind insbesondere starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV



40 bevorzugt, in der

M³ ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

45 X³, X⁴ und X⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

50 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV, in der X³, X⁴ und X⁵ gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel V



55

geeignet, in denen

A ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

- Q₁ bis Q₂ für einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₁- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen
- 5 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht
- z für ganze Zahlen von 0 bis 5
- 10 d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Da die Aktivierung zu einem beliebigen Zeitpunkt, d.h. vor, bei oder nach der Dosierung des geträgerten Katalysatorsystems in den Reaktor, erfolgen kann, richten sich die Aktivierungsbedingungen nach diesem Zeitpunkt, sind aber an sich unkritisch. Die Menge an metalloceniumionenbildenden Verbindungen beträgt bevorzugt 0,1 bis 100 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex I.

Mit Hilfe dieser erfundungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme lassen sich Polyolefine, insbesondere Polymerisate von Alk-1-enen herstellen. Darunter werden Homo- und Copolymerisate von C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen verstanden, wobei als Monomere vorzugsweise Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en und Hex-1-en verwendet werden.

Aber auch Cycloolefine oder höhere Alk-1-ene sowie generell Alkene lassen sich als Monomere zur Homo- oder Copolymerisation einsetzen.

Die Herstellung der Polymerisate kann in den üblichen für die Polymerisation von Alkenen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Schleifenreaktoren oder Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann, aber auch Hochdruckautoklaven oder Hochdruckrohrreaktoren.

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch, Drücke von 0,5 bis 3500 bar, vorzugsweise 1 bis 200 bar und Temperaturen von -60°C bis 280°C haben sich als geeignet erwiesen.

Polymerisationsreaktionen mit Hilfe der erfundungsgemäßen Katalysatorsysteme lassen sich in der Gasphase, in einer Suspension und in inerten Lösungsmitteln durchführen. Als Suspensions- bzw. Lösungsmittel eignen sich Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₄- bis C₁₀-Alkane.

Die mittlere Molmasse der gebildeten Polymerisate kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Reglern wie Wasserstoff, oder durch Veränderung der Reaktionstemperaturen. Durch Senkung der Reaktionstemperaturen lassen sich Polymerisate mit erhöhten mittleren Molmassen herstellen.

Die erfundungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme zeichnen sich dadurch aus, daß sie zu einem beliebigen Zeitpunkt aktivierbar sind, daß das eingesetzte Metallocen zu einem großen Teil auf dem Träger fixiert wird und daß das Herstellverfahren nicht auf gut lösliche Metallocene beschränkt ist.

Beispiele

45 Beispiel 1

Aufbringen einer Mischung aus Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid und Al(i-Butyl)₃ auf einen vorbehandelten anorganischen Träger

50 Beispiel 1.1

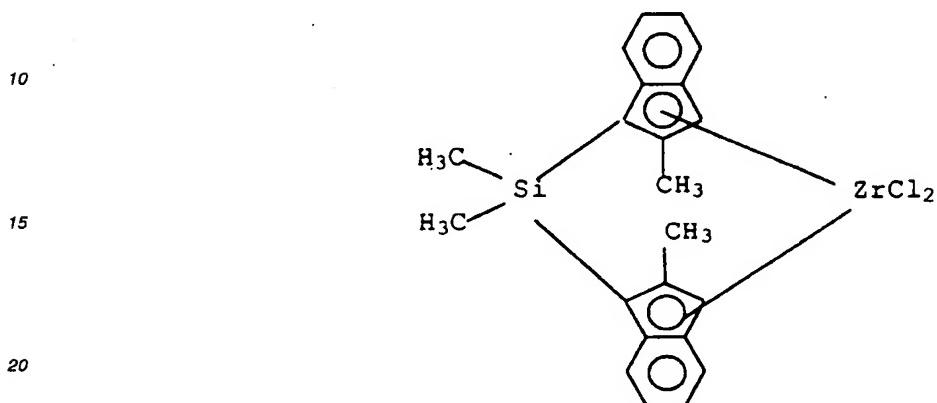
Trägervorbehandlung

55 20 g SiO₂ (SG332 d. Fa. Grace; Mittlerer Durchmesser: 50 µm; 12 h bei 100°C im Vakuum getrocknet) wurden in 200 ml trockenem Heptan suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 56 mmol Al(i-Butyl)₃ (als 2-molare Lösung in Heptan) innerhalb von 30 Minuten zugetrofft, wobei die Temperatur auf 45 bis 50°C anstieg. Anschließend wurde über Nacht nachgerührt, der Feststoff abfiltriert und je zweimal mit 30 ml Hexan und 30 ml Pentan gewaschen. Schließlich wurde im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 1.2

Aufbringen der Mischung aus Metallocen I und Metallverbindung II

- 5 122 µmol (58,1 mg) rac.-Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid



25 wurden in 50 ml absolutem Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 2,5 mmol Al(i-Butyl)₃ (2-molare Lösung in Heptan) wurde die erhaltene Lösung 10 Minuten gerührt. Dann wurden 5 g des unter 1.1 hergestellten Trägers langsam zugegeben und die erhaltene Suspension 60 Minuten nachgerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand wurde im Ölumpenvakuum getrocknet, bis ein gut rieselfähiges Pulver zurückblieb. Elementaranalytisch wurde ein Zr-Gehalt von 0,21 Gew.-%, entsprechend 23 µmol Metallocen pro g Träger bestimmt (Theoretischer Wert: 24,4 µmol/g Träger).

Beispiele 2 bis 4

- 35 Herstellung von Polypropylen (PP) in der Gasphase mit Tris(pentafluorphenyl)boran als metalloceniumionenbildende Verbindung

Beispiel 2

40 Bei Raumtemperatur wurden in einem sauberen und mit Stickstoff gespülten 2 l-Stahlautoklaven 10 g PP-Gries als Rührvorlage vorgelegt. Anschließend wurden 200 ml flüssiges Propen und 2,5 mmol Al(i-Butyl)₃ (2-molare Lösung in Heptan), 1,034 g des in Beispiel 1 hergestellten Trägerkatalysators sowie 15 mg Tris(pentafluorphenyl)boran (gelöst in Toluol) in dieser Reihenfolge zugegeben. Nach Zugabe des Borans wurde zunächst 30 Minuten ohne externe Heizung polymerisiert, wobei die Temperatur allmählich auf 30°C kletterte. Anschließend wurde weitere 90 Minuten bei 65°C und 24 bar Propendruck in der Gasphase polymerisiert. Nach insgesamt 120 Minuten wurde durch Ablassen des Propens gestoppt. Es wurden 138 g isotaktisches PP mit T_m = 145,8°C und M_w = 131 400 g/mol erhalten.

Beispiel 3

50 Bei Raumtemperatur wurden in einem sauberen und mit Stickstoff gespülten 2 l-Stahlautoklaven 30 g PP-Gries als Rührvorlage vorgelegt. Nach Zugabe von 2,5 mmol Al(i-Butyl)₃ (2-molare Lösung in Heptan) wurde 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde 1 bar Propen aufgepreßt und 1,046 g des in Beispiel 1 hergestellten Trägerkatalysators sowie 45 mg Tris(pentafluorphenyl)boran (als Lösung in Toluol) zugegeben. Der Propendruck wurde langsam auf 8 bar erhöht und man polymerisierte zunächst 80 Minuten ohne externes Aufheizen. Hierbei stieg die Innentemperatur auf 41°C. 55 Anschließend wurde auf 50°C aufgeheizt und man polymerisierte weitere 40 Minuten. Nach insgesamt 120 Minuten wurde durch Ablassen des Propens gestoppt. Es wurden 61 g isotaktisches PP mit geringem Anteil an Feinstaub erhalten.

Beispiel 4

Bei Raumtemperatur wurden in einem sauberen und mit Stickstoff gespülten 2 l-Stahlautoklaven 30 g PP-Gries als Rührvorlage vorgelegt. Nach Zugabe von 2,5 mmol Al(i-Butyl)₃ (2-molare Lösung in Heptan) wurde 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde 1 bar Propen aufgepreßt und 1,005 g des in Beispiel 1 hergestellten Trägerkatalysators sowie 45 mg Tris(pentafluorophenyl)boran (als Lösung in Toluol) zugegeben. Der Propendruck wurde langsam auf 8 bar erhöht und man polymerisierte zunächst 120 Minuten ohne externes Aufheizen. Hierbei stieg die Innentemperatur auf 45°C. Anschließend wurde auf 60°C aufgeheizt und man polymerisierte weitere 60 Minuten. Nach insgesamt 120 Minuten wurde durch Ablassen des Propens gestoppt. Es wurden 110 g isotaktisches PP mit $T_m = 144,3^\circ\text{C}$ und $M_w = 227\,300$ g/mol und geringem Anteil an Feinstaub erhalten.

Beispiel 5

Aufbringen einer Mischung aus Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid und Al(i-Butyl)₃ auf einen vorbehandelten anorganischen Träger

Beispiel 5.1

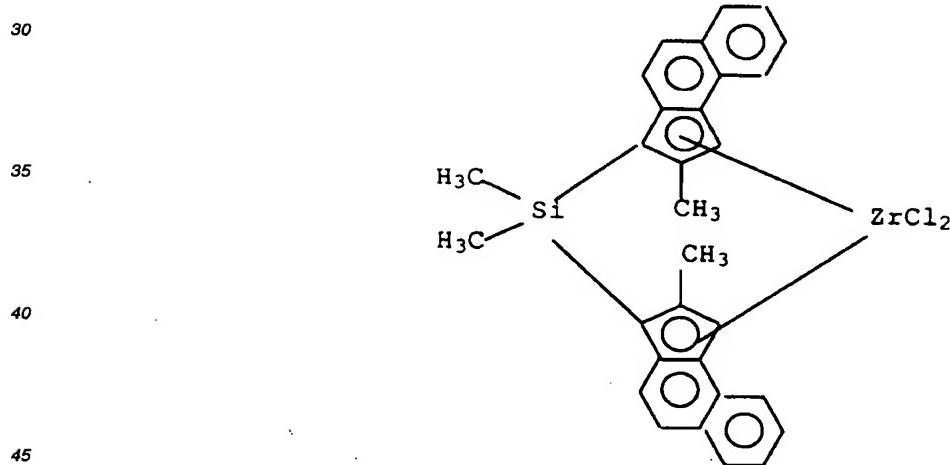
Trägervorbehandlung

Wie Beispiel 1.1.

Beispiel 5.2

Aufbringen der Mischung aus Metallocen I und Metallverbindung II

100 µmol (58 mg) rac.-Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid



wurden in 50 ml absolutem Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 2,5 mmol Al(i-Butyl)₃ (2-molare Lösung in Heptan) 50 wurde die erhaltene Lösung 15 Minuten gerührt. Dann wurden 7,2 g des unter 5.1 hergestellten Trägers langsam zugegeben und die erhaltene Suspension wurde 60 Minuten nachgerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis ein gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

Beispiel 6

Herstellung von Polypropylen (PP) in der Gasphase mit Tris(pentafluorphenyl)boran als metalloceniumionenbildende Verbindung

Bei Raumtemperatur wurden in einem sauberen und mit Stickstoff gespülten 2 l-Stahlautoklaven 30 g PP-Gries als Rührvorlage vorgelegt. Nach Zugabe von 2,5 mmol Al(i-Butyl)₃ (2-molare Lösung in Heptan) wurde 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde 1 bar Propen aufgepreßt und 1,054 g des in Beispiel 5 hergestellten Katalysators sowie 45 mg Tris(pentafluorphenyl)boran (als Lösung in Toluol) zugegeben. Der Propendruck wurde langsam auf 4 bar erhöht und man polymerisierte zunächst 20 Minuten vor. Danach wurde der Druck auf 8 bar erhöht und es wurden nochmals 15 mg Tris(pentafluorphenyl)boran zugegeben. Die Temperatur stieg ohne äußere Heizung auf 50°C und wurde dann durch Kühlung auf dieser Temperatur gehalten. Der Propendruck wurde nochmals erhöht (12 bar) und man polymerisierte weitere 60 Minuten. Nach insgesamt 90 Minuten wurde durch Ablassen des Propens gestoppt. Es wurden 125 g isotaktisches PP mit $T_m = 142,1^\circ\text{C}$ und $M_w = 172\,000 \text{ g/mol}$ und geringem Anteil an Feinstaub erhalten.

Die mittleren Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel) wurden durch Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Beispiel 7

Aufbringen einer Mischung aus Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid und Al(i-Butyl)₃ auf einen vorbehandelten anorganischen Träger.

Beispiel 7.1

Trägervorbehandlung

Wie Beispiel 1.1.

Beispiel 7.2

Aufbringen der Mischung aus Metallocen I und Metallverbindung II

50 mg (0,17 mmol) Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid wurden in 50 ml abs. Toluol gelöst. Nach Zugabe von 5,0 mmol Al(i-Butyl)₃ (2-molare Lösung in Heptan) wurde die erhaltene Lösung 10 Minuten gerührt. Dann wurden 5,0 g des unter 7.1 hergestellten Trägers langsam zugegeben und die erhaltene Suspension wurde 60 Minuten nachgerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis ein gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

Beispiel 8

Herstellung von Polyethylen (PE) in Suspension mit Tris(pentafluorphenyl)boran als metalloceniumionenbildende Verbindung

450 mg des unter 7.2 hergestellten Katalysators wurden in 1000 ml abs. Toluol, dem 2 mmol Al(i-Butyl)₃ (als 2-molare Lösung in Heptan) zugesetzt waren, suspendiert. Die Suspension wurde unter Einleitung von Ethen (1 bar) auf 70°C erwärmt und über einen Tropftrichter wurde eine Lösung von 25 mg (0,05 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran in 10 ml abs. Toluol langsam zugetropft. Bereits nach Zugabe von 1 ml der Lösung wurde eine deutliche Ethylenaufnahme beobachtet, die schließlich ~10 l/h erreichte. Nach einer Stunde Polymerisationsdauer wurden nochmals 25 mg Tris(pentafluorphenyl)boran (gelöst in 10 ml abs. Toluol) zugegeben, worauf sich die Ethylenaufnahme auf 25 l/h erhöhte. Nach insgesamt 75 Minuten Polymerisationsdauer war der Ansatz nicht mehr rührbar und die Polymerisation wurde abgebrochen. Die Aufarbeitung lieferte 18 g PE mit $[\eta] = 3,6 \text{ dl/g}$ (gemessen in c,t-Decalin bei 135°C an einer 0,01 gew.-%igen Lösung (DIN 53 728, Teil 4)).

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

5 mg (0,012 mmol) Bis(n-Butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid wurden in 1000 ml abs. Toluol gelöst. Nach Zugabe von 4 mmol Al(i-Butyl)₃ wurde die Lösung 10 Minuten nachgerührt und dann auf 70°C aufgewärmt, wobei gleichzeitig Ethen eingeleitet wurde (1 bar). Zugabe von 5 mg (0,01 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran, gelöst in 2 ml abs. Toluol, führte zu keiner erkennbaren Reaktion. Auch die Zugabe von weiteren 10 mg (0,025 mmol) Bis(n-Butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid führte zu keiner Reaktion.

Beispiel 10

Aufbringen einer Mischung aus Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid und Al(i-Butyl)₃ auf einen vorbehandelten anorganischen Träger

5

Beispiel 10.1

Trägervorbehandlung

Wie Beispiel 1.1

10

Beispiel 10.2

Aufbringen der Mischung aus Metallocen I und Metallverbindung II

15 50 mg (0,12 mmol) Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid wurden in 50 ml abs. Toluol gelöst. Nach Zugabe von 5,0 mmol Al(i-Butyl)₃ (2-molare Lösung in Heptan) wurde die erhaltene Lösung 10 Minuten gerührt. Dann wurden 5,0 g des unter 10.1 hergestellten Trägers langsam zugegeben und die erhaltene Suspension wurde 60 Minuten nachgerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis ein gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

20

Beispiel 11

Herstellung von Polyethylen (PE) in Suspension mit Tris(pentafluorphenyl)boran als metalloceniumionenbildende Verbindung

25 450 mg des unter 10.2 hergestellten Katalysators wurden in 1000 ml abs. Toluol, dem 2 mmol Al(i-Butyl)₃ (als 2-molare Lösung in Heptan) zugesetzt waren, suspendiert. Die Suspension wurde unter Einleitung von Ethen (1 bar) auf 70°C erwärmt und 5 mg (0,01 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran, gelöst in 2 ml abs. Toluol, wurden zugegeben. Eine deutliche Ethylenaufnahme wurde beobachtet. Die Polymerisation wurde abgebrochen als der Ansatz nicht mehr rührbar war. Die Aufarbeitung lieferte 39 g PE mit $[\eta] = 3,8 \text{ dl/g}$.

30

Beispiel 12

Aufbringen einer Mischung aus rac.-Dimethylsilandiylbis(2-methylbenzindienyl)zirkoniumdichlorid und Al(i-Butyl)₃ auf einen vorbehandelten anorganischen Träger

35

Beispiel 12.1

Trägervorbehandlung

40 Wie Beispiel 1.1.: Der so vorbehandelte Träger hatte einen Al-Gehalt von 3,5 Gew.-% (lt. Elementaranalyse).

Beispiel 12.2

Aufbringen der Mischung aus Metallocen I und Metallverbindung II

45

35 mg (0,60 μmol) rac.-Dimethylsilandiylbis(2-methylbenzindienyl)zirkoniumdichlorid wurden in 50 ml abs. Toluol gelöst. Nach Zugabe von 2,5 mmol Al(i-Butyl)₃ (2-molare Lösung in Heptan) wurde die erhaltene Lösung 10 Minuten gerührt. Dann wurden 5,0 g des unter 12.1 hergestellten Trägers langsam zugegeben und die erhaltene Suspension wurde 60 Minuten nachgerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis ein gut rieselfähiges Pulver zurückblieb. Elementaranalytisch wurde ein Al-Gehalt von 4,1 Gew.-% bestimmt.

Beispiel 13

55 Herstellung von Polyethylen (PE) in Suspension mit Tris(pentafluorphenyl)boran als metalloceniumionenbildende Verbindung

395 mg des unter 12.2 hergestellten Katalysators wurden in 1000 ml abs. Toluol, dem 2 mmol Al(i-Butyl)₃ (als 2-molare Lösung in Heptan) zugesetzt waren, suspendiert. Die Suspension wurde unter Einleitung von Ethen (1 bar) auf

70°C erwärmt und über einen Tropftrichter wurde eine Lösung von 25 mg (0,05 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran in 10 ml abs. Toluol langsam zugetropft. Bereits nach Zugabe von 1 ml der Lösung wurde eine deutliche Ethylenaufnahme von ~10 l/h beobachtet, die schließlich ~70 l/h erreichte. Nach 30 Minuten wurde der Versuch abgebrochen, da der Ansatz nicht mehr rührbar war. Die Aufarbeitung lieferte 31 g PE mit $[\eta] = 5,0 \text{ dl/g}$.

5

Patentansprüche

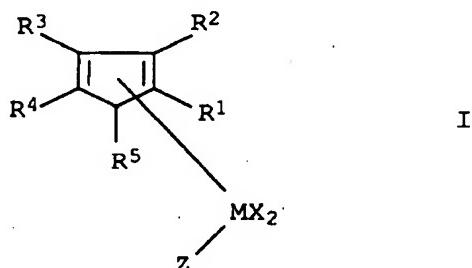
1. Geträgerte Katalysatorsysteme, erhältlich durch

10

a) Aufbringen einer Mischung aus

A) mindestens einem Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I

15



20

25

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

30

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder -OR⁶,

35

wobei R⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

40

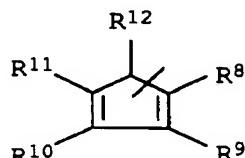
R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁷)₃ mit

45

R⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

Z für X oder

50



55

steht,

wobei die Reste R⁸ bis R¹²

Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹³)₃ mit

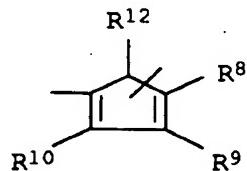
5 R₁₃ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,
oder wobei die Reste R⁴ und Z gemeinsam eine Gruppierung -[Y(R¹⁴)_n-E- bilden, in der

10 Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

15 R¹⁴ für Wasserstoff C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₅-Aryl,

20 n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4
und

E für



25 steht

und

30 B) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II

$M^1(R^{15})_m(X^1)_o$ (II)

35 in der

M¹ ein Alkali-, Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

40 R¹⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

X¹ Fluor, Chlor, Brom oder Jod,

45 m eine ganze Zahl von 1 bis 3,
und

o eine ganze Zahl von 0 bis 2, wobei die Summe m+o der Wertigkeit von M¹ entspricht

50 auf einen Träger, der gegebenenfalls mit mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III

$M^2(R^{16})_p(X^2)_q$ (III)

55 in der

M² ein Alkali-, Erdalkalimetall, ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems oder Silicium bedeutet,

R¹⁶ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

X² Fluor, Chlor, Brom oder Jod,

p eine ganze Zahl von 1 bis 3,
und

q eine ganze Zahl von 0 bis 2, wobei die Summe p+q der Wertigkeit von M² entspricht

vorbehandelt sein kann
und

5 b) anschließender Aktivierung durch Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension einer metalloceniumionenbildenden Verbindung.

10 2. Geträgerete Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein Feststoff mit einer Teilchengröße von 1 bis 200 µm verwendet wird.

15 3. Geträgerete Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als metalloceniumionenbildende Verbindung eine starke, neutrale Lewissäure eingesetzt wird.

4. Geträgerete Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als starke, neutrale Lewissäure Verbindungen der allgemeinen Formel IV



20 in der

M³ ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

25 X³, X⁴ und X⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen

eingesetzt werden.

30 5. Geträgerete Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als metalloceniumionenbildende Verbindung eine ionische Verbindung mit lewissaurem Kation eingesetzt wird.

6. Geträgerete Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als metalloceniumionenbildende Verbindung eine ionische Verbindung mit einer Brönsted-Säure als Kation eingesetzt wird.

35 7. Verfahren zur Herstellung eines geträgereten Katalysatorsystems gemäß den Verfahrensbedingungen von Anspruch 1.

8. Verwendung von geträgereten Katalysatorsystemen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Polyolefinen.

40 9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen bei Drücken von 0,5 bis 3500 bar und Temperaturen von -60 bis +200°C in Gegenwart eines Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, daß man geträgerete Katalysatorsysteme gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 verwendet.

45 10. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung b) des Katalysatorsystems unmittelbar vor, bei oder nach der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor erfolgt.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 3437

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
X	EP-A-0 500 944 (MITSUI TOATSU CHEMICALS) * Beispiel 23 * * Seite 11, Zeile 29 - Zeile 30 * * Beispiele 10,13,14 * ---	1,2,5, 7-10	C08F10/00		
D,A	EP-A-0 573 120 (SOLVAY) * Beispiel 7 * * Ansprüche 1,8 * * Beispiel 4 * ---	1			
A	DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, Bd. 14, Nr. 2, Februar 1993 Seiten 109-114, XP 000334497 CHIEN JAMES C W 'Olefin copolymerization...' -----	1			
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)		
			C08F		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	12.Dezember 1995	Fischer, B			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	I : aus anderer Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				